

Verification of Translation

U.S. Patent Application No. 09/621,271

Title of the Invention:

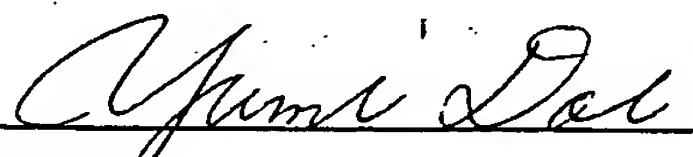
PROCESS FOR PRODUCING ETHYLENE-VINYL ALCOHOL
COPOLYMER RESIN, PROCESS FOR PRODUCING PELLETS
AND RESIN PELLETS

I, Yumi DOI, professional patent translator, whose full post office address is IKEUCHI & SATO Patent Office, Umeda Plaza Building, Suite 401, 3 - 25, Nishitenma 4-Chome, Kitaku, Osaka-shi, Osaka 530-0047, Japan, am the translator of the documents attached and I state that the following is a true translation to the best of my knowledge and belief of JP 55-19242 B.

At Osaka, Japan

DATED this September 27, 2000

Signature of the translator


Yumi DOI

PARTIAL TRANSLATION OF JP 49-20615 B

Publication Date: May 25, 1974

Title of the Invention: Method for modifying saponified ethylene-vinyl acetate copolymer

Patent Application Number: Sho 44-56064

Filing Date: July 17, 1969

Inventor: Toyoharu Tsuchihara and Takashi Nagaoka

Applicant: Showa Denko K.K.

Claim:

1. A process for producing a saponified ethylene-vinyl acetate copolymer with improved thermal stability and mechanical property, characterized in that

an ethylene-vinyl acetate copolymer having a vinyl acetate content of 2 to 95 mol% and a degree of saponification of not less than 100 is saponified by at least 50 %, and the resultant saponified ethylene-vinyl acetate copolymer is treated with a boron compound selected from the group consisting of (1) boric acid, borax, and their derivatives; (2) boron halides, for example boron trifluoride, or their amine coordination compounds or ether coordination compounds; (3) trialkyls such as trimethylboron and triphenylboron, triarylborons, and their amine coordination compounds or ether coordination compounds; (4) organic substitution compounds of alkyl, arylborane, or boron hydrides such as alkyl and aryl diborane, or their halogenides; and (5) sodium borohydride.

⑤ Int. Cl.
C 08 f 37/00
C 08 k 1/60

⑥ 日本分類
25(1) C 111.212
25(1) C 132
25(1) C 231.7

⑦ 日本国特許庁

⑧ 特許出願公告

昭49-20615

特 許 公 報

⑨ 公告 昭和49年(1974)5月25日

発明の数 1

(全6頁)

1

④ エチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物の改質方法

① 特 願 昭44-560 第64

② 出 願 昭44(1969)7月17日

③ 発 明 者 土原豊治
横浜市神奈川区片倉町724

同 長岡武
川崎市北見方604

④ 出 願 人 昭和電工株式会社
東京都港区芝大門1の13の9

⑤ 代 理 人 弁理士 高木六郎 外1名

発明の詳細な説明

本発明はエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物の改質方法に関する。そしてその目的とするところは熱安定性と機械的性質とが向上したけん化物を得ることにある。

エチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物は透明性良好であり、表面硬度が高く、抗張力が高いこと、耐油性、ガス不透過性にすぐれた有用な高分子材料である。

しかしながら、エチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物は熔融成型加工の工程で熱分解のために着色が認められ、また不快臭を伴う熱分解物が生ずるので、成型物の商品としての価値が著しく低下させる難点がある。この熱分解を防止するため、ポリエチレン、ポリプロピレンなどポリオレフィン類あるいは、ポリビニルアルコール(以下PVAと略記する)などに使用されている各種熱安定剤を使用したが見出せなかった。

他方エチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物は剛性が高い反面、柔軟性が乏しく機械的特性特に耐衝撃性が低い欠点もある。そしてこの解決法としては、可塑剤を配合する方法が知られているけれども抗張力の低下を伴うことが避けられず、その上成型物表面に可塑剤がにじみ出る(ブリー

ド)等の難点がある。

本発明者らは研究の結果エチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物をホウ素化合物によって処理すると熱安定性が著るしく向上し、不快臭が全く感じられずしかも無色透明または極く僅かに白味を帯びたエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物が得られることを見出した。一方その成型物の機械的性質は著るしく改良されて優秀であり、エチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物の未処理の場合アイゾット衝撃値が0.1~0.3 ft. lb/in であるのに対して、本発明によりホウ素化合物処理したエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物のそれは1.0~3.0 ft. lb/in にまで増大させることが出来た。

このようにエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物をホウ素化合物で処理することにより顕著な熱分解防止効果および機械的性質特に耐衝撃性向上効果が発現することは実に意外なことであって、これはエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物とホウ素化合物との間にキレート化合物が生成することに起因するものと考えられる。

本発明で使用するエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物は米国特許第2386347号、米国特許第2467774号、英国特許第1095204号および英国特許第1095327号の各明細書並に特公昭38-21491号、特公昭43-3893号および特公昭43-6630号の各公報に明らかにされているごとく、エチレン-酢酸ビニル共重合体(以下EVAと略記する)を溶剤(例えばメタノール、エタノール、ブタノール等のアルコール類単独またはベンゼン、トルエンのごとき芳香族炭化水素もしくは、クロロホルム、メチレンクロライドのごときハロゲン化炭化水素とアルコール類との混合物)中で触媒として少量の酸あるいはアルカリの存在下でエステル交換反応によってまたは計算量より多量のアルカリの存在下でけん化反応(加水分解反応)によって製造することができる。この場合EVAに

おける酢酸ビニルの含有率が比較的高い場合には、酢酸ビニル樹脂からポリビニルアルコールへの公知の製造方法と類似の方法でよいけれども、該含有率が比較的低い場合には、溶剤の種類、反応条件等を適当に選ぶことが必要である。

なおエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物のけん化度は少くとも50%であり、特に80%以上が好ましい。またエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物の融点は60℃以上就中100℃以上が望ましい。

けん化度が50%以下のエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物は非結晶であり、軟化点が低いので成型物としての実用性はない。

また、上記EVAは一般に使用されているラジカル重合触媒を用いて、エチレンと酢酸ビニルとを共重合することによって製造することができるが、この場合懸濁重合法（例えば、米国特許第2455796号および英国特許第1102746号各明細書）乳化重合法（例えば、特公昭38-8988号および英国特許第645088号並に英国特許第1117711号各明細書）、塊状重合法（例えば、特公昭39-25936号、特公昭41-395号、特公昭42-22055号および特公昭43-6630号各公報）のいずれの方法も採用することができる。また溶液または塊状重合法については、ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサィティ（J. Amer. Chem. Soc.）第70巻、第1523頁（1948年）およびジャーナル・オブ・ポリマーサイエンス（J. Polymer. Sci.）パート（Part）A第2巻、第3623頁（1964年）に詳細に記されている。

本発明に於ける。エチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物の融点或は軟化点は60℃～200℃がよく、ASTM D-1238-Tによって測定された熔融指数（Melting Index）は210℃、荷重2.16 kgにて、0.1 g/10分間以上のものがよく、特に1～10 g/10分間のものが好ましい。

上記エチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物は重合時のエチレンの圧力が10～1000 kg/cm²で得られるEVAを少くとも50%けん化することによって製造することができ、このEVAの重合度は100以上のものがよく、また酢酸ビニル含有率は2～95モル%で好ましくは10～90モル%である。

EVAの重合度が100以下のものからけん化によって得られるエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物では本発明によってホウ素化合物による処理を行っても実用に耐える機械的性質をもつ成型物は得られない。

酢酸ビニル含有率が2モル%以下EVAからのエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物は、多くの場合良好な機械的性質と熱安定性とをもつので本発明によるホウ素化合物処理を行う必要はない。一方酢酸ビニル含有率が95モル%以上ではホウ素化合物による処理を行っても熔融成型に耐える熱安定性の高いものは得られなかった。

本発明におけるホウ素化合物

本発明において使用するホウ素化合物としては無機および有機のホウ素化合物のいずれも使用することが出来るが、特に水や有機溶剤に可溶性のものが取扱上の見地から好都合である。就中ホウ酸、ホウ砂およびこれらの誘導体が効果が大きく、しかも廉価であるので特に好ましい。その他のホウ素化合物について代表的なものを次に挙げる。

トリフロロボロンなどのハロゲン化ホウ素類あるいはこれらのアミン配位化合物又はエーテル配位化合物、トリメチルホウ素、トリフェニルホウ素などのトリアルキル、トリアリールホウ素類あるいはこれらのアミン配位化合物又は、エーテル配位化合物。アルキル、アリールボランあるいはアルキル、アリールジボランなどのボロンハイドリッド類の有機置換化合物、またはこれらのハロゲン化物。水素化ホウ素ナトリウム。

ホウ素化合物による処理方法

ホウ素化合物によってエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物を処理するには多数の方式が考えられるが、最も一般的な方法はエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物の粉末を、少量のホウ素化合物を溶解した水あるいは有機溶剤中に懸濁させ室温乃至100℃以下の温度で攪拌させながら処理する方法である。

先に述べた通り、エチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物はEVAをアルコールなどの有機溶剤中において酸またはアルカリで加水分解（けん化）することによって製造されるが、このけん化反応中あるいはけん化反応終了後に反応系に直接ホウ素化合物を添加して処理を行って本発明を実施してもよい。この場合過剰の酸やアルカリの共存下

5

では、ホウ素化合物による処理効果が不十分になるときもあるので適当に中和した後ホウ素化合物を添加することが必要な場合もある。

また粉末状のエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物と粉末状のホウ素化合物とを直接混和して5 もよいし、あるいはホウ素化合物を含む水あるいは有機溶剤の溶液をエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物の粉末にスプレーしてもよい。

ホウ素化合物によって処理されたエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物の性質

エチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物に対するホウ素化合物の使用量は、ホウ素化合物の種類とエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物(処理前)の品質および処理条件によってかなり変化するが、多くの場合エチレン-酢酸ビニル共重合体15 けん化物に対して0.01%で明らかに効果が認められ10%以上を使用する必要性は特殊の場合を除いて殆んど認められない。

エチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物は従来その製造過程で着色し易く一般にはほのかに黄色20 に着色した粉末として得られていたが、本発明によりホウ素化合物で処理して得たエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物は純白色である。しかも融点、結晶性、溶解性、吸湿性などの物理的性質は未処理のものと殆んど変らない。また85%フ25 エノール水溶液或はメタクレゾールを溶剤として、ホウ素処理したエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物と未処理のエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物との稀薄溶液を調製し、それらの粘度を比較測定したが、両者の粘度に殆んど差異は認め30 られなかった。

しかしながら本発明によりホウ素化合物処理したエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物の熔融挙動は未処理のものに比べて大幅に異なっている。これについては後記の実施例で詳しく述べるよう35 に熔融粘度が大幅に増大することが特徴である。これは先に述べたようにホウ素化合物とエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物との間にキレート結合による一種の架橋が行われていることに由るものと解釈すべきであろう。このキレート結合は40 フェノールやメタクレゾール中では多分分解し、かくてこれらの溶剤中での稀薄溶液粘度が未処理のそれに比べて変らないと考えられる。同時に強い酸やアルカリ中で、キレート結合が分解するこ

6

とは熔融指数の変化からも支持される。ホウ素化合物処理したエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物の成型物の機械的性質が著しく向上しているのはこの架橋生成によるものと考えられるが、熱安定性が著しく向上する理由は詳かでない。

次に実施例を掲げて本発明を更に具体的に説明する。

実施例1

ステンレス製内容10ℓのオートクレーブに、10 PVA4gを含む純水4ℓを入れ、窒素ガスにより次いでエチレンガスにより内部の空気を完全に置換した。その後でエチレンの圧力を50 kg/cm²(ゲージ圧)とし、70℃に加熱した。内容物を攪拌の下でこの中に、アゾビスイソブチロニトリル0.1%を溶解した酢酸ビニル3ℓを3時間にわたって連続的に装填した。その間圧力および温度は一定に保った。装填完了の1時間後に圧応温度を80℃に上昇させ1時間攪拌を続け、重合反応を完結させた。かくして、酢酸ビニルの含有率64モル%、直径0.5~1mmのビーズ状のEVAを製造した。

このEVA1kgをメタノール10ℓに溶解し、30~45℃に保ちながら苛性ソーダ300gを含むメタノール水混合溶液2ℓをこのメタノール溶液に攪拌しながら添加し、2時間攪拌を続けた。次いでこの反応液中に水蒸気を通しメタノールを水蒸気と共に除去し、塊状のエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物を折出させ、粉碎機にかけて微粉末とし充分水洗をくり返した後、乾燥した。かくして得られたエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物のけん化度は99.5%、融点は171~176℃であった。

上記エチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物100gを水1ℓに懸濁させ、これに第1表に掲げるホウ素化合物を所定量加えて室温で5時間攪拌しながら反応させ、次いで水洗を充分に行った後80℃のオーブンで16時間乾燥させた。但しホウ砂で処理する場合はホウ砂水溶液のアルカリ性が強いのでホウ砂と同量の酢酸を同時に加えて処理を行った。これらのホウ素化合物によって処理されたエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物について、熔融指数と、着色度との測定を行い、また一部の試料についてはアイゾットの衝撃値を求めた。

試験ならびに測定法は次の通りである。

(イ) 熔融指数：

A S T M-1238-52 Tに従い、メルト・インデクサーを使用し、荷重2.16 kg における10分間当りの流量で示した。測定温度は特に記述しない限り210℃である。

(ロ) アイゾット衝撃値：

A S T M-D-256-Tに従いテストピースはすべて180-250℃にて圧縮成型を行い作成した厚さ1/8 インチ板につきノッチ付で行い10 ft lb/in で示した。

(ハ) 引張り試験：

主に厚さ1 mmのダンベル型試験片につき引ば*

* り速度100 mm/min、温度20℃、相対湿度65%のもとで行った。

(ニ) 着色度：

熔融時の熱安定性の目安として(イ)における210℃で熔融指数を測定したときに得られるスレッド状のエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物1 gを蒸留精製した光学的に無色のジメチルスホキサイド(DMSO) 10 ccに完全に溶解し、透明な溶液の420 mμにおける吸光度を以って表わした。

これは肉眼で観察される着色の程度を忠実に表わしている。

第 1 表

ホウ素化合物による処理効果

処 理 条 件	使 用 量	M I	着 色 度	アイゾット	強度 ※※	のび (%)
ホウ素化合物名	(重量%)※			衝 撃 値	(kg/cm ²)	※ ※ ※
な し	な し	19.5	0.43	0.1	750	
ホ ウ 酸	0.2	12.5	0.10	0.9	730	
ホ ウ 酸	0.4	8.7	0.11	1.3	609	107
ホ ウ 酸	0.4	2.5	0.08	1.9	718	85
ホ ウ 酸	2	1.5	0.09	2.2	650	73
ホ ウ 酸	2	2.8	0.07	2.9	700	200
ホ ウ 酸	5	0.09	0.08	3.1	560	101
ホ ウ 酸	10	0.5	0.07	2.9	585	373
トリフロロボロン・アミン 配 位 物	0.3	5.4	0.09	0.7	700	
同 上	1.0	2.1	0.07	1.5	568	107
同 上	10	0.5	0.06	1.8	495	89.5
トリメチルホウ素 アンモニア配位物	0.4	7.5	0.09	0.5	805	121
同 上	3.0	3.1	0.07	0.9	575	205
同 上	10	0.0	0.09	1.7	590	93
水素化ホウ素ナトリウム	0.5	10.0	0.08	0.9	721	105
同 上	1.0	2.1	0.03	1.3	621	135
同 上	3.0	0.3	0.05	1.9	638	68

註) ※エチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物に対する値 ※※ 降伏時の値 ※※※ 切断時の値

第1表よりホウ素化合物による処理効果が顕著であることがわかる。ホウ素化合物の使用量を多量

にすると効果は大きい、MI が低下するのでホウ酸やホウ砂の場合は大体5%以下が望ましい。

9

着色度が0.3~0.4のものは肉眼で濃厚な黄乃至褐色であり、0.1程度で淡黄乃至クリーム色、0.05以下では殆んど無色であった。未処理のエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物成型物はもろくて、のびは殆んど0(零)であり、非常にもろいのに対し、ホウ素化合物によって処理した物は強靱である。また未処理の成型物は持続的な不快臭があるが処理物は全く無臭であった。

実施例 2

市販のエチレン-酢酸ビニル共重合体(酢酸ビニル含有率20モル%)2.0kgをn-ブタノール10kgに加え、80℃に加温して完全に溶解させた後、粒状苛性カリ0.60kgを加え3時間反応させた。冷後析出したけん化物をメタノールで2回洗浄後、水洗し遠心脱水後70~80℃で乾燥した。得られたけん化物はやゝ黄色の粉末であり、融点111℃である。このものの35%フェノール中の固有粘度は0.45であった。けん化度は98%であった。

このエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物100gをメタノール500ccに懸濁させ、これにホウ酸0.5gを加えて室温で3時間処理し、新しいメタノールで5回洗浄をくり返して乾燥した。

第 2 表

	MI	着色性	降伏強度	破断時 強度	のび(%)
未処理	20.5	黄色	170	213	265
ホウ酸処理	0.85	無色	225	295	359

実施例 3

実施例1のEVAを用いてけん化反応におけるアルカリ量を少量用いることによってけん化度75%のエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物粉末を製造した。このもの500gをメタノールアセトン混合物3ℓにけん濁させ、トリフェニルホウ素5gを加え、40℃で5時間攪拌したのち、水洗乾燥した。

第 3 表

	MI	着色度	衝撃値	強度(降伏)	のび% (破断時)
未処理	12.7	0.151	0.4	231	240
処理	6.9	0.069	2.9	381	290

10

実施例 4

酢酸ビニルの含有率50モル%、重合度790(ポリ酢酸ビニルの重合度測定法であるJISK-6725で求めた値)のEVAをエタノール中アルカリでけん化した後、けん化反応液に酢酸を加え過剰のアルカリを中和したのち、ホウ酸をEVAに対して0.4%添加し、40℃で4時間反応させた。以下実施例1と同様にしてエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物を粉末状に作成した。

一方全く同様にして、ホウ酸を加えないでエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物を作成した。各々の性質の比較を第4表に示す。

第 4 表

	未処理	処 理
融 点	153~156	154~157℃
固有粘度(85%フェノール30℃)	0.798	0.801
熔融前の着色度	0.071	0.039
MI(g/10min)	9.5	1.8
MI測定後の着色度	0.394	0.075
降伏強度(kg/cm ²)	490	463
切断時のび(%)	測定不能	109%
アイゾット衝撃値 ft lb/in	0.2	2.7

⑦特許請求の範囲

1 酢酸ビニル含有率が2~95モル%で、重合度が100以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体を少くとも50%けん化したエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物を、(1)ホウ酸、ホウ砂およびこれらの誘導体、(2)トリフロロボロンなどのハロゲン化ホウ素類あるいはこれらのアミン配位化合物又はエーテル配位化合物、(3)トリメチルホウ素、トリフェニルホウ素などのトリアルキル、トリアリールホウ素類あるいはこれらのアミン配位化合物又はエーテル配位化合物、(4)アルキル、アリールボランあるいはアルキル、アリールジボランなどのボロンハイドリッド類の有機置換化合物、またはこれらのハロゲン化物、および(5)水素化ホウ素ナトリウムより成る群から撰択したホウ素化合物で処理することを特徴とする、熱安定性ならびに機械的性質の改善されたエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物の製造方法。

11

⑤引用文献

特 公 昭46-42616
特 公 昭46-19173
特 公 昭46-5210

12

特 公 昭34-7446
米国特許 3131164

公告番号	分類	個所	誤	
昭49-13847	23 F 0	本文第11欄第36～37行	安息香酸 2 1.3 ml 及び	安息香酸 2 1.3 g 及び
昭49-15467	25(1) C 111	発明者氏名	フランク・ハリトン・ジャスチン、	フランク・ハリントン・ジャスチン
"	"	代理人	浅村成久 外2名	浅村成久 外3名
昭49-15630	25(1) F 8	日本分類	25(1) E 8	26(1) F 8
昭49-17018	25(1) C 122.2	優先権主張	1970年1月6日アメリカ国3396	1970年1月16日アメリカ国3396
昭49-17652	24 J 63	代理人	浅村皓 外2名	浅村皓 外3名
昭49-17846	20(3) C 121	日本分類	80(3) C 121.1	20(3) C 121
昭49-20077	26(3) E 11	出願人住所	北九州市戸畑区仙水町3の2の405	福岡県宗像郡宗像町土穴高尾42の1
昭49-20609	24 C 01	日本分類(目次とも)	24(3) B 82	24 C 01
昭49-20610	"	"	24 G 01	"
昭49-20615	25(1) C 111.212	出願番号	昭44-560664	昭44-56064
昭49-20725	18 D 5	本文第10欄第17行	操作を行い。操作行程の	操作を行い、操作行程の
昭49-21293	25(1) C 111	出願番号(目次とも)	昭45-108308	昭45-108303
昭49-22522	20(3) D 6	出願人名称(目次とも)	株式会社藤田組	フジタ工業株式会社
昭49-24121	20(3) B 329	出願人住所	北九州市小倉区篠崎町458	北九州市小倉北区中島2の1の1
昭49-24572	25(1) D 52	代理人	代理人 弁理士 神谷和一	復代理人 弁理士 清水猛
昭49-24592	25(9) D 125	出願人住所	北九州市小倉区篠崎町458	北九州市小倉北区中島2の1の1
昭49-25436	26(5) A 1	代理人	浅村皓 外4名	浅村皓 外3名

10